

**Process for the preparation of polymers with diphenol carbonate end groups**

**Patent number:** DE2837526  
**Publication date:** 1980-03-20  
**Inventor:** KOENIG KLAUS DIPL CHEM DR; SCHRECKENBERG  
MANFRED DIPL CHE; LINDNER CHRISTIAN DIPL  
CHEM DR; SUELING CARLHANS DIPL CHEM DR;  
FREITAG DIETER DIPL CHEM DR  
**Applicant:** BAYER AG  
**Classification:**  
- **international:** C08G63/64; C08G64/00; C08G63/00; C08G64/00;  
(IPC1-7): C08G63/62  
- **europaean:** C08G63/64; C08G64/00  
**Application number:** DE19782837526 19780828  
**Priority number(s):** DE19782837526 19780828

**Also published as:**

EP0008724 (A1)  
US4267303 (A1)  
JP55031888 (A)  
EP0008724 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE2837526

Abstract of corresponding document: **US4267303**

This disclosure is concerned with a single step process for the production of diphenol terminated polycarbonates by the transesterification of diphenols, bis-aryl carbonates and polymeric diols with aliphatically bound terminal hydroxyl groups. These diols are selected from polyesters, polyethers, polythioethers and polyacetals. The transesterification is carried out at elevated temperatures under vacuum optionally in the presence of a catalyst with the ratios of the reactants being such as to avoid the retention of any terminal aliphatic hydroxyl groups or aryl carbonate groups.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 G 63/62**

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

*Defizit*

**DE 28 37 526 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 28 37 526**

⑫

Aktenzeichen: P 28 37 526.0

⑬

Anmeldetag: 28. 8. 78

⑭

Offenlegungstag: 20. 3. 80

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉓

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit  
Diphenolcarbonat-Endgruppen

㉔

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

㉕

Erfinder:

König, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen;  
Schreckenber, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld;  
Lindner, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln;  
Süling, Carlhans, Dipl.-Chem. Dr., 5074 Odenthal;  
Freitag, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld

**DE 28 37 526 A 1**

28.08.78

2837526

Patentansprüche

- 1 Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenol-  
carbonat-Endgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man  
Polyesterdiole, Polyätherdiole, Polythioätherdiole  
oder Polyacetaldiole mit mittleren Molekulargewichten  
von  $\bar{M}_n$  (Zahlenmittel) 300 - 6000, Kohlensäurebisaryl-  
ester und Diphenole gemeinsam, gegebenenfalls unter Mit-  
verwendung von Katalysatoren, zwischen 80 und 270°C  
und im Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr umgesetzt  
werden, wobei zur Herstellung von 1 Mol des Polymeren  
mit Diphenolcarbonatendgruppen n Mol Diol, m Mol  
Diphenol und p Mol Kohlensäurebisarylester eingesetzt  
werden, wobei n eine Zahl von 1 - 20 und jeweils so  
gewählt ist, daß das Produkt aus n und dem um 26 ver-  
größerten Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  (Zahlenmittel) des ein-  
gesetzten Diols eine Zahl zwischen 500 und 14 500 ist,  
und wobei m eine beliebige Zahl zwischen 2 und 5 und p  
mindestens n+1, höchstens aber (n+m)-1 ist.
2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Ausgangsdiole solche mit mittleren Molekular-  
gewichten von  $\bar{M}_n$  (Zahlenmittel) 500 - 4000 umgesetzt  
werden.

28.08.78

2837526

- 2 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

PS-K1

25. Aug. 1978

Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenol-  
carbonat-Endgruppen

Von den bekannten drei Verfahren zur Herstellung aroma-  
tischer Polycarbonate, dem Umesterungsverfahren, dem  
Zweiphasengrenzflächenverfahren und dem Verfahren in ho-  
mogener Phase (auch Pyridinverfahren genannt) ist nur das  
5 letztere unmittelbar verwendbar, wenn zur Herstellung der  
Polycarbonate neben Diphenolen Diole, also Verbindungen  
mit zwei aliphatischen OH-Gruppen, insbesondere höhermole-  
kulare Diole im hennenswertem Umfang mitverwendet  
werden sollen (siehe beispielsweise US-PS 3 161 615, US-PS  
10 3 030 335, US-PS 3 287 442, Journal of Polymer Science,  
Teil C, Polymer Symposia, Nr. 4 (1963) Teil 1, Seiten 707 -  
730, US-PS 3 641 200 und US-PS 3 843 708). Unmittelbar  
geeignet ist auch noch das Suspensionsverfahren (siehe

Le A 18 995

030012/0055

28.08.78

2837526

- 3 -

DT-OS 1 495 906 bzw. US-PS 3 290 409), eine Abwandlung des Verfahrens in homogener Phase.

Demgegenüber gibt es bei Verwendung des Umesterungsverfahrens Nebenreaktionen, insbesondere wenn als Diöle

- 5 Polyesterdiöle eingesetzt werden (siehe US-PS 3 161 615, Spalte 5, Zeilen 29 - 37, US-PS 3 030 335, Spalte 4, Zeile 72 - Spalte 5, Zeile 5).

- Das Zweiphasengrenzflächenverfahren wiederum verlangt die vorherige Umwandlung der einzusetzenden Diöle entweder in  
10 Bischlorkohlensäureester (siehe US-PS 3 287 442, Spalte 7, Zeilen 32 ff bzw. Journal of Polymer Science, Vol. 55 (1961) Seiten 343 - 352) oder in solche mit phenolischen OH-Gruppen (siehe Journal of Polymer Science, Teil C (1963) loc.cit. Seite 719).

- 15 Die letztgenannte Umwandlung erfolgt bislang mit Erfolg nur zweistufig (siehe DT-OS 2 619 831 (Le A 16 933), DT-OS 2 636 784 (Le A 17 025), DT-OS 2 650 533 (Le A 17 516) und DT-OS 2 651 639 (Le A 17 535)).

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Ver-  
20 fahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Polyesterdiöle, Polyätherdiöle, Polythioäther-diöle oder Polyacetal-diöle mit mittleren Molekulargewichten von  $\bar{M}_n$  (Zahlenmittel) 300 - 6000, vorzugsweise 500 - 4000, Kohlensäure-  
25 bisarylester (z.B. Diphenylcarbonat) und Diphenole (z.B. Bisphenol A) gemeinsam, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren, bei Temperaturen zwischen 80 und 270°C und im

28.08.78

2837526

4

- Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr umgesetzt werden, wobei zur Herstellung von 1 Mol des Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen n Mol Diol, m Mol Diphenol und p Mol Kohlensäurebisarylester eingesetzt werden,
- 5 wobei n eine Zahl von 1 bis 20 und jeweils so gewählt ist, daß das Produkt aus n und dem um 26 vergrößerten Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  (Zahlenmittel) des eingesetzten Diols eine Zahl zwischen 500 und 14 500 ist, und wobei m eine beliebige Zahl zwischen 2 und 5 und p mindestens  $n + 1$
- 10 höchstens aber  $(n + m) - 1$  ist.

Le A 18 995

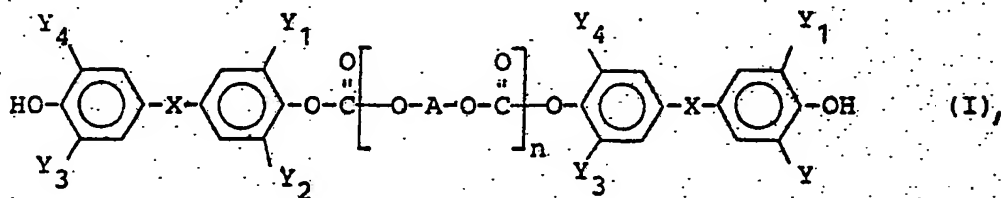
030012/0055

28.08.78

2837526

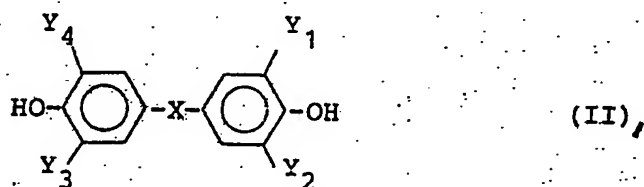
5  
- 4 -

Die erhaltenen Polymere mit Diphenolcarbonat-Endgruppen haben beispielsweise die folgende idealisierte Formel (I)

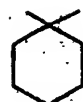


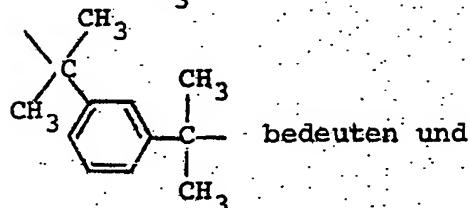
worin

- 5 A der bivalente Rest eines der erfindungsgemäß verwendbaren Diole ist, und die Endgruppen aus den Diphenolen der Formel (II) resultieren



worin

- 10 X eine Einfachbindung,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ , , O, S,  $\text{SO}_2$  oder



15  $\text{Y}_1$  bis  $\text{Y}_4$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, oder Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom, und

n eine Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

28.08.78

2837526

- 8 -  
6

Geeignete Katalysatoren für die erfindungsgemäße Herstellung der Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen sind:

- a) Übergangsmetallverbindungen wie  
Titansäuretetraalkylester,  
5 Dialkylzinndicarboxylate,  
Zinndicarboxylate,  
Chelate von Fe, Zn, Co, Ni, Pb  
Carboxylate von Pb, Co, Ni, Fe und
- 10 b) Basen wie tert. Amine oder Oxide, Hydroxide, Carbonate,  
Alkoholate, Phenolate oder Carboxylate von Alkali- oder  
Erdalkalimetallen.

Der Katalysator wird in Mengen zwischen 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Reaktionsgemisches, verwendet.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation von aliphatischen Diolen und aromatischen Diphenolen mit Kohlensäure-bis-arylestern bei 80-270°C, vorzugsweise bei 100-220°C, und im Vakuum zwischen 200 Torr und 0,1 Torr durchgeführt wird, bis ca. 99,9 % des  
20 bei der Reaktion freiwerdenden Phenols abdestilliert sind. Restmengen Phenol können dann mit inertem Gas ausgeblasen werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polymeren mit Diphenol-
- 25 carbonat-Endgruppen erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Lösungsmitteln für die Reaktanten, insbesondere in Substanz.

Le A 18 995

030012/0055



28.08.78

2837526

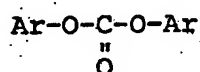
-8-  
7

Die Reaktionszeit für das Umesterungsverfahren zur Herstellung der Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen beträgt in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur sowie Art und Menge des Katalysators zwischen 2 und 60 Stunden.

Überraschenderweise entstehen bei der gemeinsamen Kondensation nicht unregelmäßige Polycarbonatgemische mit aliphatischen und aromatischen OH-Gruppen, sondern es erfolgt zunächst eine selektive Kondensation der erfindungsgemäß verwendbaren Diol-Komponente. Das Diphenol greift erst am Ende der Reaktion ein und wird mit den Kettenenden des Polycarbonats verknüpft, so daß in den erfindungsgemäßen Produkten der in den Rezepturen vorgegebene OH-Überschuß von 2 Mol fast ausschließlich in Form von phenolischen OH-Endgruppen enthalten ist.

Zwar ist aus GB-PS 885 442 die Umsetzung von aliphatischen Hydroxyverbindungen, aromatischen Hydroxyverbindungen mit Kohlensäureestern bekannt, doch handelt es sich hierbei um die Herstellung von verzweigten Polycarbonaten unter Einbeziehung von Polyhydroxyverbindungen mit mindestens 3 Hydroxylgruppen.

Geeignete Kohlensäure-bis-arylester sind insbesondere die der Formel (III)



(III),

25 worin

Ar ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest mit 6 bis 18 C-Atomen ist.

Le A 18 995

030012/0053

28.08.78

2837526

- 7 -  
8

- Als Substituent kommen besonders C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyle sowie Nitro, Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom, in Frage. Beispiele dafür sind Diphenylcarbonat, alkylsubstituierte Diphenylcarbonate wie die Di-toluyllcarbonate, halogen-substituierte Diphenylcarbonate, wie die Di-chlorphenyl-carbonate, Dinaphthylcarbonat sowie alkyl-substituierte und halogensubstituierte Dinaphthylcarbonate; hierbei können die Nitro-, Alkyl- oder Halogensubstituenten an beiden Phenylkernen bzw. an beiden Naphthylkernen der
10. Diarylcarbonate gleich oder ungleich sein bzw. symmetrisch oder unsymmetrisch zueinander sein. Es sind also beispielsweise auch Phenyl-toluyllcarbonat, Phenyl-chlorphenyl-carbonat, 2-Toluyll-4-toluyllcarbonat oder 4-Toluyll-4-chlorphenyl-carbonat für das Verfahren geeignet.

- 15 Für die erfindungsgemäße Herstellung der Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen geeignete Diphenole sind:

Hydrochinon

Resorcin

- 20 Dihydroxydiphenyle

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide

Bis-(hydroxyphenyl)-äther

- 25 Bis-(hydroxyphenyl)-ketone

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone

 $\alpha, \alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzoleLe A 18 995

090012/0055

28.08.78

2837526

- 8 -  
9

- sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen. Diese und weitere geeignete aromatische Dihydroxyverbindungen sind z.B. in den US-Patentschriften 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 271 368, 2 991 273, 5 3 217 367, 3 280 078, 3 014 891 und 2 999 846 und in den deutschen Offenlegungsschriften 2 063 050, 2 211 957 aufgeführt.

- Geeignete Diphenole sind beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan
- 10 4,4'-Dihydroxydiphenyl  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan  
 $\alpha, \alpha$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol  
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan  
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan.

- 15 Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise

- 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan  
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan  
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan  
20 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan  
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan und  
Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfid.

Die erfindungsgemäß geeigneten Diphenole können sowohl allein als auch zu mehreren eingesetzt werden.

28.08.78

2837526

- 8 -  
10

Erfindungsgemäß geeignete Polyesterdiole sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von

5 niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder

10 ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren, gegebenenfalls

15 in Mischung mit monomeren Fettsäuren. Als zweiwertige Alkohole kommen, gegebenenfalls im Gemisch miteinander, beispielsweise Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan), 2-Methyl-1,3-propan-

20 diol, ferner Thiodiglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage.

Durch die Wahl des definierten Alkoholüberschusses wird

30 der Gehalt an Hydroxyl-Endgruppen und damit das "mittlere" Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  vorgegeben. Vorzugsweise werden Poly-

28.08.78

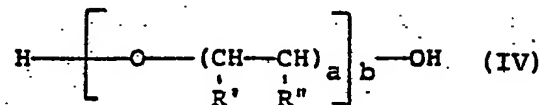
2837526

- 10 -  
11

ester aus aliphatischen Ausgangskomponenten eingesetzt.

Hydroxylgruppenhaltige Polyester im Sinne der Erfindung sind zum Beispiel auch solche, die durch Polymerisation eines Lactons, beispielsweise von  $\epsilon$ -Caprolacton oder durch Kondensation einer Hydroxycarbonsäure, beispielsweise von  $\omega$ -Hydroxycaprinsäure auf einen Hydroxylgruppen enthaltenden Starter hergestellt werden. Das  $\bar{M}_n$  dieser Polyester ergibt sich wiederum rechnerisch wie vorstehend beschrieben.

10 Erfindungsgemäß geeignete Polyätherdiole sind beispielsweise die der Formel IV



worin

R' und R'' unabhängig voneinander H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl sind,  
a eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und  
15 b eine ganze Zahl von 3 bis 140 insbesondere 3 bis 90 ist.

Beispiele dafür sind Poly-(äthylenoxid)-glykole, Poly-(1,2-Propylenoxid)-glykole, Poly-(1,3-propylenoxid)-glykole, Poly-(1,2-butylenoxid)-glykole, Poly-(tetrahydrofuran)-glykole, die entsprechenden Poly-(pentylenoxid)-glykole, Poly-  
20 (hexamethylenoxid)-glykole, Poly-(heptamethylenoxid)-glykole, Poly-(octamethylenoxid)-glykole, Poly-(nonamethylenoxid)-glykole und die Copolymeren oder Blockmischpolymeren aus beispielsweise Äthylenoxid und Propylenoxid.

25.08.78

2837526

- 1 -

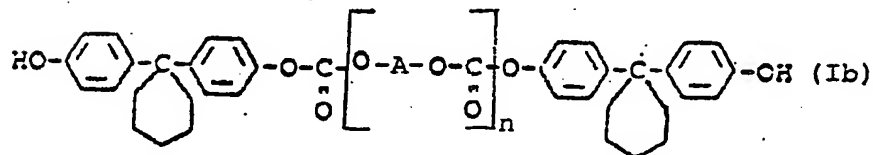
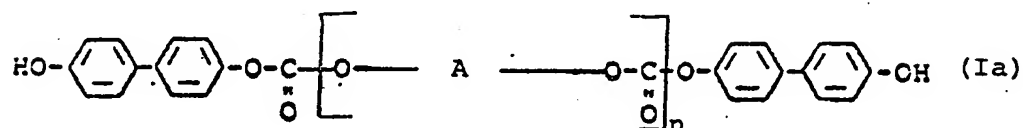
12

- Erfindungsgemäß geeignete Polythioätherdiole sind beispielsweise die, welche durch eine saure Kondensation von Thiodiglykol mit sich selbst oder mit anderen Diolen, wie beispielsweise Hexandiol-(1,6) hergestellt werden, und deren Molekulargewichte nach bekannten Verfahren reguliert werden.

- Erfindungsgemäß geeignete Polyacetaldiole sind beispielsweise die, welche durch saure Kondensation von Diolen wie z.B. Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), mit aliphatischen Aldehyden, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd hergestellt werden, und deren Molekulargewichte nach bekannten Methoden reguliert werden.

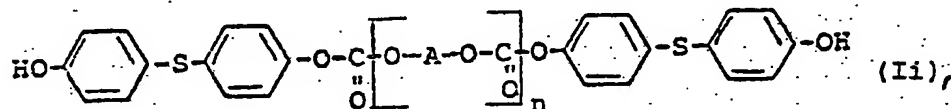
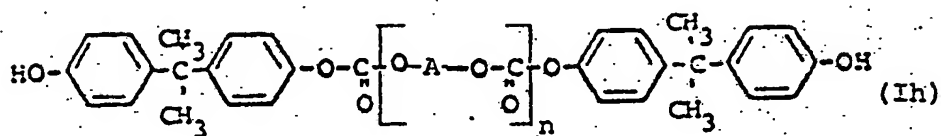
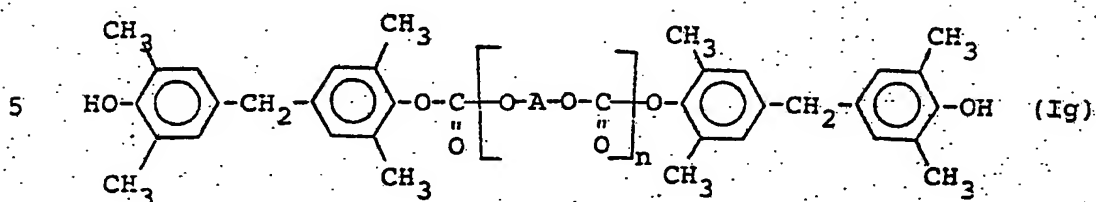
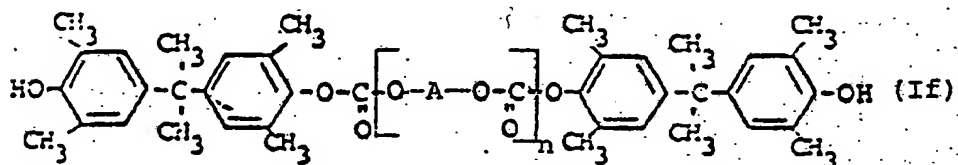
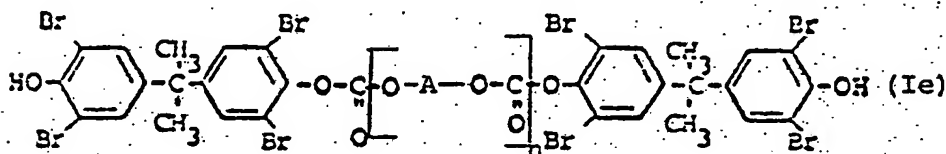
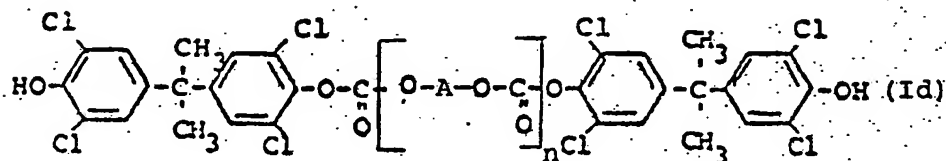
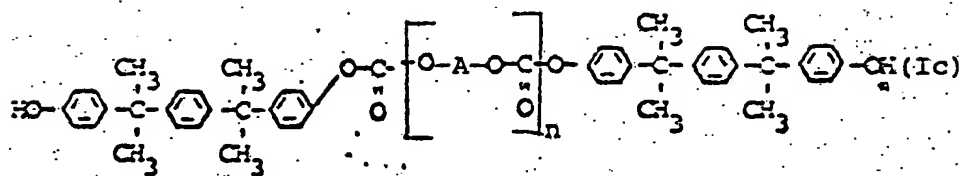
#### Erfindungsgemäße Polymere

- mit Diphenol-carbonat-Endgruppen sind somit beispielsweise die der idealisierten Formeln Ia-II



28.03.78

2837526

- 12 -  
13

28.08.78

2837526

14 15

worin A der bivalente Rest der erfindungsgemäß geeigneten Diole ist und n eine Zahl von 1 bis 20 bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen eignen sich

- 5 als Ausgangsbisphenole bei der Herstellung für Polycarbonate nach dem bekannten Zweiphasengrenzflächenpolykondensationsverfahren. Man erhält so beispielsweise die bekannten hochmolekularen aliphatisch-aromatischen Polycarbonat-Elastomeren.
- 10 Die Weiterverarbeitung der erfindungsgemäß erhaltenen Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen aus den Polyätherdiolen erfolgt beispielsweise gemäß DT-OS 2 636 784 (Le A 17 025) zu thermoplastisch verarbeitbaren Polyäther-Polycarbonaten.
- 15 Entsprechend können die Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen aus den Polyesterdiolen beispielsweise gemäß DT-OS 2 651 639 (Le A 17 535) zu Polyester-Polycarbonaten weiterverarbeitet werden. Entsprechendes gilt für die Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen aus den Polythioätherdiolen und den Polyacetaldiolen. Diese
- 20 plastischen, mehr oder weniger elastischen segmentierten Polycarbonate finden bekanntlich beispielsweise als Dichtungsmaterial, als Isoliermaterial in der Elektrotechnik sowie als Ausgangsmaterial für Schläuche technische Verwendung.



28.08.78

2837526

- 14 -  
15

Die Weiterverarbeitung und technische Verwendung der erfindungsgemäß erhaltenen Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen kann auch beispielsweise gemäß US-PS 3 030 335, US-PS 3 287 442 oder US-PS 3 641 200 erfolgen.

- 5 Die in nachfolgenden Beispielen sowie in der voranstehenden Beschreibung aufgeführten mittleren Molekulargewichte sind Zahlenmittel  $\bar{M}_n$  und durch Bestimmung der OH-Zahl ermittelt.

- Die Bestimmung der OH-Zahl der Polymeren mit Diphenol-carbonat-Endgruppen erfolgt durch Acylierung mit Acetan-
- 10 hydrid in Pyridin und Rücktitration der entstandenen Essigsäure und des Anhydridüberschusses mit NaOH. Dabei werden sowohl aliphatische als auch phenolische Hydroxylgruppen erfaßt. Verwendet man anstelle von Acetan-
- 15 hydrid, Phthalsäureanhydrid, so werden unter den Analysebedingungen nur aliphatische Hydroxylgruppen acyliert. Die Differenz beider Analysen ergibt den Gehalt an phenolischen OH-Gruppen.

28.08.78

2837526

- 15 -  
16Beispiel 1

Herstellung eines Hexandiol-Adipinsäure-Polyesters mit Diphenolcarbonat-Endgruppen des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) ( $\bar{M}_n = 3170$ )

## 5 1 molarer Ansatz:

- Ein 10 l-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Kontaktthermometer, Füllkörperkolonne (8 cm Durchmesser, 80 cm Höhe) auf 45°C beheizter Destillationsbrücke und 2 l Vorlage wird mit 2250 g (1 Mol) eines Hexandiol-Adipinsäure-Polyesters der OH-Zahl 49,9 ( $\bar{M}_n = 2250$ ), 684 g (3 Mol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 642 g (3 Mol) Diphenylcarbonat beschickt. Nachdem das Gemisch bei 100°C aufgeschmolzen ist, werden 20 mg NaOH als Katalysator einge-  
rührt. Nun wird ein Vakuum von 0,7 Torr angelegt und innerhalb 4,5 Stdn. bei 170 - 200°C unter Abdestillieren von 562 g (ber. 564 g) Phenol zu einem bei 48°C schmelzenden Wachs kondensiert, das nach der Acetanhydridmethode eine OH-Zahl von 35,3 (ber. 34,9) aufweist.

Beispiel 2

- 20 Herstellung eines Polypropylenäthers mit Diphenolcarbonat-Endgruppen des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan ( $\bar{M}_n = 1370$ )

## 2 molarer Ansatz :

- 4000 g (2 Mol) eines auf 1,2-Propylenglykol gestarteten Polypropylenglykol-Polyäthers vom mittleren Molekulargewicht ( $\bar{M}_n = 2000$ ) und 1368 g (6 Mol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan werden gemeinsam mit 856 g (4 Mol) Diphenylcarbonat und 20 mg KOH als Katalysator wie in Beispiel 1 kondensiert.

Le A 18 995

030012/0055

28.08.78

2837526

- 16 -  
17

Man erhält ein viskoses, hellgelbes Öl mit einer phenolischen OH-Zahl von 82.

### Beispiel 3

Herstellung eines Thioäthers mit Diphenolcarbonat-Endgruppen  
5 des 2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan ( $\bar{M}_n = 1370$ )

5 molarer Ansatz :

4125 g (5 Mol) eines nach üblichen Methoden durch Kondensation von Hexandiol und Thiodiglykol im Molverhältnis 1:1 hergestellten Polythioäthers mit  $\bar{M}_n = 825$  werden gemeinsam  
3 10 mit 2280 g (10 Mol) Bisphenol A und 2140 g (10 Mol) Diphenylcarbonat unter Verwendung von 1 g Titansäure-tetrabutylester wie in Beispiel 1 kondensiert. Man erhält eine mittelviskose Flüssigkeit, die nach der Acetanhydridmethode eine OH-Zahl von 82 aufweist.

### 15 Beispiel 4

Herstellung eines Polyacetals mit Diphenolcarbonat-Endgruppen des 2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan ( $\bar{M}_n = 3270$ )

2 molarer Ansatz :

5200 g (4 Mol) eines Polyacetals ( $\bar{M}_n = 1300$ ), das durch  
20 literaturbekannte Kondensation von Hexandiol mit Paraformaldehyd hergestellt wurde, werden gemeinsam, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 912 g (4 Mol) Bisphenol A und 1284 g (6 Mol) Diphenylcarbonat kondensiert. Man erhält eine hochviskose Flüssigkeit mit einer OH-Zahl von  
25 34.3 (Acetanhydrid-Methode).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**